

KONINKRIJK DER

Rec'd PCT/PTO 12 OCT 2004
NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 14 MAY 2003

WIPO

PCT



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 11 april 2002 onder nummer 1020366,

ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Polymeersamenstelling met verbeterde temperatuurbestendigheid",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 24 april 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. I.W. Scheevelenbos-de Reus

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

SAMENVATTING

Polymeersamenstelling, bevattende als hoofdcomponenten

- 5 - een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding met ten minste een eerste functionele groep;
- een reactief thermoplastisch polymeer met een tweede functionele groep die kan reageren met de eerste functionele groep; en
- een basispolymeer,
- 10 waarin het aandeel van het basispolymeer ten minste 50 gew.% en het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 10 gew.% bedraagt van het totaal van de hoofdcomponenten, dat het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 50 gew.% bedraagt van het totaal van het reactieve thermoplastische polymeer en het polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch
- 15 onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding en dat de hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding in het geënte polyolefine polymeer is gelegen tussen 0,05 en 1.0 mgeq/g en werkwijze voor de vervaardiging van een dergelijke samenstelling.

5 POLYMEERSAMENSTELLING MET VERBETERDE
 TEMPERATUURBESTENDIGHEID

- De uitvinding heeft betrekking op een polymersamenstelling,
- 10 bevattende als hoofdcomponenten
- een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde
gefunctionaliseerde verbinding met ten minste een eerste functionele groep;
 - een reactief thermoplastisch polymeer met een tweede functionele groep die kan
reageren met de eerste functionele groep; en
 - 15 - een basispolymeer.

Een dergelijke samenstelling is bekend uit WO-97/12919 als een
mengsel van het reactieproduct van het polyolefine polymeer geënt met een
ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding en het reactieve
thermoplastisch polymeer met bijvoorbeeld polypropreen als basispolymeer. Het
20 reactieproduct blijkt een verbeterde temperatuurbestendigheid, uitgedrukt in de
'Deflection temperature under load' gemeten volgens ASTM-norm D 648-82 bij 66 psi,
te hebben ten opzichte van het polyolefine polymeer en wordt toegepast als
slagvastheidsverbeteraar van het basispolymeer.

Voorwerpen, in het bijzonder lagen, vervaardigd uit het verkregen
25 mengsel blijken echter bij blootstelling aan een temperatuur gelegen boven het
smeltpunt van het basispolymeer ernstig te vervormen en ook qua uiterlijk in
ongunstige zin te veranderen.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van een samenstelling zoals
in de aanhef beschreven die ook bij blootstelling aan temperaturen gelegen boven het
30 smeltpunt van het basispolymeer hun vorm en gunstige uiterlijk beter behouden.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat het aandeel van
het basispolymeer ten minste 50 gew.% en het aandeel van het reactieve
thermoplastische polymeer ten minste 10 gew.% bedraagt van het totaal van de
hoofdcomponenten, dat het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten
35 minste 50 gew.% bedraagt van het totaal van het reactieve thermoplastische polymeer
en het polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde
gefunctionaliseerde verbinding en dat de hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde

gefunctionaliseerde verbinding in het geënte polyolefine polymeer is gelegen tussen 0,05 en 1.0 mgeq/g.

5 Een voorwerp vervaardigd uit de samenstelling volgens de uitvinding blijkt bij blootstelling aan een temperatuur gelegen boven het smeltpunt van het basispolymeer gedurende langere tijd zijn vorm en gunstige uiterlijk te behouden dan een voorwerp vervaardigd uit de bekende samenstelling. Dit is in het bijzonder het geval wanneer het smeltpunt of de glasovergangstemperatuur van het reactieve polymeer hoger ligt dan dat van het basispolymeer.

10 De polymeersamenstelling volgens de uitvinding bevat een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding, hierna ook aangeduid als geënt polyolefine polymeer.

Als polyolefine polymeren in de samenstelling volgens de uitvinding komen in aanmerking die homo- en copolymeren van een of meer olefine monomeren, die kunnen worden geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding. Voorbeelden van geschikte polyolefine polymeren zijn etheenpolymeren, 15 propeenpolymeren en styreen-butadieen-styreen blokco-polymeren of de gehydrogeneerde vorm hiervan. Voorbeelden van geschikte etheenpolymeren zijn alle met de bekende katalysatoren als bijvoorbeeld Ziegler-Natta, Phillips en metallocceenkatalysatoren te vervaardigen thermoplastische homopolymeren van 20 etheen en co-polymeren van etheen met als co-monomeer een of meer α -olefinen met 3-10 C-atomen, in het bijzonder propeen, isobuteen, 1-buteen, 1-hexeen, 4-methyl-1-penteen en 1-octeen. De hoeveelheid co-monomeer ligt als regel tussen 0 en 50 gew. %, en bij voorkeur tussen 5 en 35 gew. %. Dergelijke polyethenen zijn onder andere bekend onder de aanduidingen hoge dichtheid polyetheen (HDPE), lage- 25 dichtheidpolyetheen (LDPE), lineair lage-dichtheidpolyetheen (LLDPE) en lineair zeer lage dichtheidpolyetheen (VL(L)DPE). Geschikte polyethenen hebben een dichtheid gelegen tussen 860 en 970 kg/m³. Voorbeelden van geschikte propeenpolymeren zijn homopolymeren van propeen en co-polymeren van propeen met etheen, waarin het etheenaandeel ten hoogste 30 gew.% en bij voorkeur ten hoogste 25 gew.% bedraagt. 30 Hun Melt Flow Index (230 °C, 2,16 kg) is gelegen tussen 0,5 en 25 g/10min, bij meer voorkeur tussen 1,0 en 10 g/10min.

Geschikte ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbindingen zijn die welke kunnen worden geënt op ten minste een van de hiervoor genoemde geschikte polyolefine polymeren. Deze verbindingen bevatten een koolstof- 35 koolstof dubbele binding en kunnen een zijtak vormen op een polyolefine polymeer

door enting daarop. De verbindingen zijn gefunctionaliseerd hetgeen wil zeggen dat zij een eerste functionele groep bezitten. Voorbeelden van functionele groepen zijn carbonzuren en esters, anhydriden en zouten daarvan. Ook kunnen de gefunctionaliseerde verbindingen een epoxyring, een aminegroep, een

5 alkoxysilaangroep of een alcoholgroep bevatten. Ook kan de verbinding een ethylenisch onverzadigd oxazoline zijn.

Voorbeelden van geschikte ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbindingen zijn de onverzadigde carbonzuren en esters en anhydriden en metallische of niet-metallische zouten daarvan. Bij voorkeur is de

10 ethylenische onverzadiging in de verbinding geconjugeerd met een carbonylgroep. Voorbeelden hiervan zijn acryl-, methacryl-, maleine-, fumaar-, itacon-, croton-, methylcroton-, en kaneelzuur en esters, anhydrides en mogelijke zouten daarvan. Van de verbindingen met ten minste één carbonylgroep heeft maleinezuuranhydride de voorkeur.

15 Voorbeelden van geschikte ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbindingen met ten minste één epoxyring zijn bijvoorbeeld glycidylesters van onverzadigde carbonzuren, glycidylethers van onverzadigde alcoholen en van alkylphenolen en vinyl- en allylesters van epoxycarboxylzuren. Glycidyl methacrylaat is bijzonder geschikt.

20 Voorbeelden van geschikte ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbindingen met ten minste één amine functionaliteit zijn amineverbindingen met ten minste een ethylenisch onverzadigde groep, bijvoorbeeld allylamine, propenyl-, butenyl-, pentenyl- en hexenylamine, amine-ethers, bijvoorbeeld isopropenylfenyl ethylamine ether. De aminegroep en de onverzadiging dienen zich ten

25 opzichte van elkaar in een dusdanige positie te bevinden dat zij niet in ongewenste mate de ent-reactie beïnvloeden. De amines kunnen ongesubstitueerd zijn maar ook gesubstitueerd met bijvoorbeeld alkyl- en arylgroepen, halogeen-, ether- en thio-ethergroepen.

Voorbeelden van geschikte ethylenisch onverzadigde

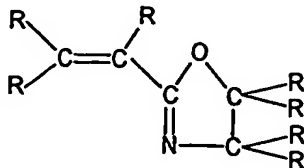
30 gefunctionaliseerde verbindingen met ten minste één alcoholfunctionaliteit zijn alle verbindingen met een al dan niet veretherde of veresterde hydroxylgroep en een ethylenisch onverzadigde verbinding, bijvoorbeeld allyl- en vinyl ethers van alcoholen als ethyl alcohol en hogere vertakte en onvertakte alkylalcoholen als ook allyl- en vinylesters van alcohol gesubstitueerde zuren, bij voorkeur carbonzuren en C₃-C₈-

35 alkenylalcoholen. Verder kunnen de alcoholen nog gesubstitueerd zijn met bijvoorbeeld

alkyl- en arylgroepen, halogeen-, ether- en thio-ethergroepen, die niet in ongewenste mate de ent-reactie beïnvloeden.

Voorbeelden van oxazoline-verbindingen die geschikt zijn als ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbindingen in het kader van de uitvinding zijn bijvoorbeeld die

5 met de volgende algemene formule



10 waarin elke R onafhankelijk van de andere waterstof, een halogeen, een C₁-C₁₀ alkylradicaal of een C₆-C₁₄ arylradicaal is.

De hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding in het geënte polyolefine polymeer is gelegen tussen 0,05 en 1 mgeq per gram polyolefine polymeer. Gebleken is dat bij hoeveelheden boven de aangegeven bovengrens de compatibiliserende werking van het geënte polyolefine polymeer

15 afneemt en dat bij lagere hoeveelheden dan de ondergrens de beoogde werking van het reactieve polymeer afneemt. Genoemde hoeveelheden corresponderen met een gemiddeld molecuuldeel tussen twee entplaatsen overeenkomend met een molecuulgewicht gelegen tussen 1000 en 20000. Bij voorkeur is de hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding in het geënte polyolefine

20 polymeer gelegen tussen 0,1 en 0,5 mgeq per gram polyolefine polymeer en met meer voorkeur tussen 0,15 tot 0,3 mgeq per gram polyolefine polymeer.

Het geënte polyolefine polymeer kan worden bereid door het polyolefine polymeer te laten reageren met de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding volgens hiervoor op zich zelf bekende werkwijzen, bijvoorbeeld zoals beschreven in US

25 Patent 3,236,917, US Patent 5,194,509 en US Patent 4,950,541.

De samenstelling volgens de uitvinding bevat verder een reactief thermoplastisch polymeer, hierna ook aangeduid als reactief polymeer. Geschikte reactieve thermoplastische polymeren zijn semi-kristallijne of amorfe polymeren die een tweede functionele groep bevatten die in de smelt kan reageren met de eerste

30 functionele groep-van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding die op het polyolefine polymeer is geënt. Het smeltpunt resp. het glasovergangspunt van

de semi-kristallijne resp. de amorfe polymeren is bij voorkeur gelegen boven 120 resp. boven 100°C en met meer voorkeur boven 150°C resp. boven 120°C. Geschikte tweede functionele groepen zijn bijvoorbeeld hydroxy-, fenolische-, (carbon)zuur(anhydride)-, amine-, epoxy- en isocyanaatgroepen. Voorbeelden van geschikte reactieve thermoplastische polymeren zijn polybutyleentereftalaat (PBT), polyethyleentereftalaat (PET), amine-gefunctionaliseerde polymeren waaronder semi-kristallijne polyamides, bijvoorbeeld polyamide-6, polyamide-66, polyamide-46 en amorfe polyamides, bijvoorbeeld polyamide-6I of polyamide-6T, polysulfon, polycarbonaat, epoxy-gefunctionaliseerd polymethylmethacrylaat, styreen-acrylonitril gefunctionaliseerd met epoxy of andere functionele groepen zoals hiervoor genoemd. Geschikte reactieve polymeren zijn die met de gangbare intrinsieke viscositeiten en molecuulgewichten. Voor polyesters is de intrinsieke viscositeit bijvoorbeeld gelegen tussen 1,8 en 2,5 dl/g, gemeten in m-cresol bij 25°C. Voor polyamides is het molecuulgewicht bijvoorbeeld gelegen tussen 10000 en 50000 en bij voorkeur tussen 15000 en 30000.

Polyamides zijn zeer geschikt door hun beschikbaarheid over een breed gebied van smeltpunten. Tevens is de reactie van hun tweede, reactieve groep met bijvoorbeeld de met voordeel als geënte polymeer toegepaste MZA-geënte polymeren onomkeerbaar onder de omstandigheden waarbij de samenstellingen als regel worden toegepast.

De eerste en tweede functionele groep van de gefunctionaliseerde ethylenisch onverzadigde verbinding resp. van het reactieve polymeer worden zodanig gekozen dat beide functionaliteiten onderling kunnen reageren zodat het reactieve polymeer en de ethylenisch onverzadigde verbinding zich met elkaar kunnen verbinden.

Het aandeel van het reactieve polymeer in het totaal van het reactieve polymeer en het geënte polyolefine polymeer bedraagt ten minste 50 gew.% en met meer voorkeur ten minste 60 en bij voorkeur ten hoogste 95 gew.% en met meer voorkeur ten hoogste 85 gew.%. De twee gefunctionaliseerde componenten in de samenstelling volgens de uitvinding komen daarin geheel of gedeeltelijk voor in de vorm van de door onderling reageren van de respectieve functionele groepen gevormde verbinding. De gespecificeerde hoeveelheden van deze componenten hebben steeds betrekking op de hoeveelheden herleid tot de ongereageerde uitgangskomponenten. De samenstelling kan ook worden gedefinieerd als zijnde

gevormd uit de drie hoofdcomponenten.

De polymersamenstelling volgens de uitvinding bevat een basispolymeer. Geschikte basispolymeren zijn thermoplastische polymeren, die compatibel zijn met het reactieproduct van het geënte polyolefine polymeer en het reactieve thermoplastische polymeer. Compatibel wil hier zeggen dat in de samenstelling in gesmolten toestand geen fasescheiding van de verschillende polymeerfracties optreedt of slechts in zo geringe mate dat dit het verkrijgen van het voordelige effect van de werkwijze volgens de uitvinding en het beoogde gebruik niet in de weg staat.

Voorbeelden van geschikte basispolymeren zijn alle hiervoor als geschikt voor het polyolefine polymeer genoemde. Naast de reeds genoemde polyethenen zijn ook alle copolymeren van etheen met monomeren als bijvoorbeeld styreen, vinylacetaat, acrylaten, zeer geschikt. Copolymeren van etheen met bv. 1-buteen, 1-hexeen of 1-octeen, vervaardigd met een metallocceenkatalysator, hierin aangeduid als plastomeren worden met voordeel toegepast. Een samenstelling waarin plastomeren als polyolefine polymeren voorkomen blijken zowel een goede bestendigheid tegen blootstelling aan temperaturen boven het smeltpunt van het basispolymeer te bezitten als een hoge flexibiliteit ook bij lagere temperaturen. Bij voorkeur heeft het plastomeer dan een dichtheid van ten hoogste 910 kg/m^3 , met meer voorkeur van ten hoogste 890 kg/m^3 en met de meeste voorkeur ten hoogste 885 kg/m^3 . Voorts zijn ook polystyreen, acryl-butadieen-styreen, ethyleenvinylalcohol, polyvinylalcohol, polyvinylchloride, polyurethaan, polycarbonaat en SEBS-, SBR en EP(D)M-rubbers voorbeelden van geschikte basispolymeren, die met voordeel in de samenstelling volgens de uitvinding kunnen worden toegepast. Ook kunnen mengsels van met het reactieproduct en onderling compatibele basispolymeren worden toegepast. Bij voorkeur is ten minste polyetheen in de samenstelling als basispolymeer aanwezig.

Om de eigenschappen van het basispolymeer in voldoende mate in de samenstelling terug te vinden dient het basispolymeer een continue fase te vormen in de samenstelling. Bij voorkeur is het aandeel van het basispolymeer daarom ten minste 50 gew.% en met meer voorkeur ten minste 60%. Het aandeel van de twee overige hoofdcomponenten bedraagt dan ten hoogste 50 resp. 40 gew.%.

Het aandeel van het reactieve polymeer bedraagt ten minste 10 gew.% van het totaal van de hoofdcomponenten. Lagere hoeveelheden blijken slechts in geringe mate bij te dragen aan de verbetering van de bestandheid tegen blootstelling

aan verhoogde temperaturen. De te bereiken mate van verbetering in de bestandheid tegen blootstelling aan een temperatuur gelegen boven het smeltpunt van het basispolymeer wordt vooral bepaald door het verschil in smelttemperatuur tussen het reactieve polymeer en het basispolymeer. De smelttemperatuur van het reactieve
5 polymeer is daarom bij voorkeur hoger dan die van het basispolymeer en die van het polyolefine polymeer, in het bijzonder ten minste 10 °C en bij voorkeur ten minste 20°C hoger.

Naast de genoemde drie hoofdcomponenten kan de samenstelling volgens de uitvinding desgewenst de gangbare additieven en toeslagstoffen voor
10 dergelijke polymere samenstellingen bevatten, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurstoffen, verwerkingshulpstoffen, losmiddelen, vlamvertragende additieven en vulstoffen of versterkende vezel(materialen).

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen met voordeel worden toegepast waar bij de verwerking tot een vormdeel en/of bij het gebruik
15 daarvan een combinatie van vormvastheid bij hogere temperatuur en de specifieke eigenschappen, in het bijzonder de flexibiliteit, van het basispolymeer, worden gevraagd. Voorbeelden hiervan zijn folies, sheets, films, slangen, transportbanden, balgen en blow-moulded vormdelen.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het
20 vervaardigen van een polymersamenstelling ten minste bevattende als hoofdcomponenten

- een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding met ten minste een eerste functionele groep;
- een reactief thermoplastisch polymeer met een tweede functionele groep die kan
25 reageren met de eerste functionele groep; en
- een basispolymeer.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit WO 97/12919. Hierbij wordt eerst een reactieproduct vervaardigd, bijvoorbeeld door reactieve extrusie, van het polyolefine polymeer met het reactieve thermoplastische polymeer, waarbij de
30 respectieve functionele groepen met elkaar reageren. Vervolgens wordt dan het aldus verkregen reactieproduct in de smelt gemengd met het basispolymeer.

De bekende werkwijze heeft als nadeel dat voorwerpen vervaardigd uit de uiteindelijk verkregen samenstelling bij blootstelling aan een temperatuur gelegen boven het smeltpunt van het polyolefine polymeer ernstig blijken te vervormen
35 en qua uiterlijk in ongunstige zin te veranderen.

De uitvinding stelt zich ten doel een werkwijze te verschaffen waarmee een samenstelling kan worden vervaardigd uit de genoemde componenten en die dit nadeel niet of in beduidend mindere mate vertoont.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat het

- 5 basispolymeer en het polyolefine polymeer, dat is geënt met een hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding gelegen tussen 0,05 en 1,0 mgeq/g, in gesmolten toestand met elkaar worden gemengd, waarna het verkregen gesmolten mengsel in de smelt wordt gemengd met het reactieve thermoplastische polymeer waarbij het aandeel van het basispolymeer ten minste 50 gew.% en het
- 10 aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 10 gew.% bedraagt van het totaal van de hoofdcomponenten en het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 50 gew.% bedraagt van het totaal van het reactieve thermoplastische polymeer en het polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding.

- 15 Verrassenderwijs blijkt het in de genoemde volgorde mengen van de drie hoofdcomponenten met inachtneming van genoemde specificaties te leiden tot een samenstelling met een betere bestendigheid tegen blootstelling aan temperaturen boven het smeltpunt van het basispolymeer dan het bekende proces dat bestaat uit het eerst doen reageren van het geënte polyolefine polymeer met het reactieve polymeer
- 20 en het daarna bij elkaar voegen van het aldus verkregen reactieproduct en het basispolymeer.

- Indien het smeltpunt van het reactieve polymeer hoger is dan dat van de andere twee hoofdcomponenten kan het mengen van de drie genoemde hoofdcomponenten worden uitgevoerd door drie hoofdcomponenten tezamen aan
- 25 bijvoorbeeld een extruder toe te voeren. Door het verschil in smeltpunt tussen het polyolefine polymeer en het basispolymeer aan de ene kant en het hogere smeltpunt van het reactieve polymeer aan de andere kant zullen de twee eerstgenoemde componenten het eerste smelten en in de extruder in gesmolten toestand worden gemengd. Het reactieve polymeer verkeert dan nog in vaste toestand. Bij
- 30 verdergaande opwarming van de componenten in de extruder zal dan ook het reactieve polymeer smelten vanaf welk moment dit polymeer dan wordt gemengd met het al aanwezige mengsel tot een eindmengsel, waarin alle drie de componenten met elkaar gemengd zijn. Tijdens deze tweede mengfase reageert dan het reactieve polymeer met het geënte ethylenisch onverzadigde polymeer. In de werkwijze volgens
- 35 de uitvinding is gebleken dat de specifieke keuze van de hoeveelheid functionele

groepen het toepassen van katalysatoren overbodig maakt. In de werkwijze volgens de uitvinding worden daarom bij voorkeur geen katalysatoren toegepast om de reactie tussen het reactieve polymeer en het geënte polyolefine polymeer te bevorderen. Het verschil in moment waarop de verschillende componenten smelten kan op voor de
5 vakman bekende wijze worden beïnvloed door de extrudertemperatuur en het verloopt daarvan en de in de extruder op het mengsel uitgeoefende krachten, bijvoorbeeld afschuifkrachten.

In een tweede uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding worden eerst het basispolymeer en het geënte polyolefine polymeer,
10 bijvoorbeeld in een extruder, in gesmolten toestand met elkaar gemengd waarna verder stroomopwaarts in de extruder of in een additionele extrusiestap het reactieve polymeer wordt ingemengd.

Voor het mengen in de smeltfase kunnen de aan de vakman bekende gangbare technieken en apparatuur worden toegepast. Bijzonder geschikt voor het
15 produceren van de samenstelling is bijvoorbeeld een meedraaiende dubbelschroefextruder. Bij voorkeur wordt het mengen in de smelt uitgevoerd in een inerte gasatmosfeer.

Bij het mengen in de smelt kunnen, naast de hiervoor reeds genoemde katalysatoren, desgewenst de gangbare additieven en toeslagstoffen voor
20 polymeersamenstellingen worden toegevoegd, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurstoffen, verwerkingshulpstoffen, losmiddelen, vlamvertragende additieven en vulstoffen of versterkende vezel(materialen). Geschikte hoofdcomponenten die kunnen worden toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding en hun onderlinge verhoudingen zijn die zoals hiervoor beschreven voor de samenstelling volgens de uitvinding.
25 De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden zonder hiertoe beperkt te zijn.

Voorbeelden I - III en Vergelijkend Experiment A

De volgende materialen werden gebruikt:

- 30 Exact® 8201: Etheen-octeen copolymeer (plastomeer) van DEX
Plastomers, dichtheid 882 kg/m³, MFI = 1 dg/min;
Exact®-g-MZA (1): met maleïnezuuranhydride geënt etheen-octeen copolymeer,
1,5 gew.% MZA;
Exact®-g-MZA (2): met maleïnezuuranhydride geënt etheen-octeen copolymeer,

0,6 gew.% MZA;
 Akulon® K122: Polyamide-6, intrinsieke viscositeit 2.2 (bepaald bij 25°C in mierenzuur) van DSM.
 HDPE-g-MZA Etheen homopolymeer met een dichtheid van 962 kg/m³, geënt met 1,8 gew.% MZA.

Een drietal vaste-stofmengsels werd vervaardigd door het in vaste toestand in een tuimelton mengen van de in Tabel 1 aangegeven hoeveelheden van de daarin genoemde grondstoffen. De verkregen vaste-stofmengsels werden met behulp van een K-tron doseerapparaat via de keel aan ZSK 30 mm dubbelschroefsextruder gedoseerd en daarin door opsmelten en mengen in de extruder met een doorzet van 5 kg/uur, een toerental van 200 rpm en een temperatuurprofiel van 150-260°C omgezet in drie samenstellingen, I II en III, vervaardigd met de werkwijze volgens de uitvinding. Samenstelling A werd bereid volgens de bekende werkwijze door eerst het reactief polymeer Akulon K122 in de smelt te mengen met het geënte polyolefine polymeer en vervolgens het verkregen gereageerde mengsel in de smelt te mengen met het basis polymeer.

Tabel 1

Samenstelling (gew. %)	I	II	III	A
Exact® 8201 (basispolymeer)	75	50	50	50
Exact MZA 1	5	10		
Exact MZA 2				30
HDPE-g-MZA			10	
Akulon® K122	20	40	40	20

S spuitgieten van test monsters

Voor de aanmaak van testmonsters in de vorm van proefstaafjes met een lengte van 70 mm, een breedte van 10 mm en een dikte van 1 mm werden de uit de extruder verkregen samenstellingen, na voordrogen gedurende 24 uur in een vacuümoven bij 50°C, gespuutgiet met een extruder temperatuurprofiel van 240-275°C, resulterend in een temperatuur van de smelt van 250 ± 5°C, een toerental van 200

rpm, een stuwdruk van 7,5 MPa en een matrijs-temperatuur van 50°C.

- 5 De proefstaafjes werden opgelegd op de bovenzijden van de 20 mm hoge opstaande randen van een aluminium U-profiel welke een onderlinge afstand hadden van 50 mm. Het profiel met de opgelegde proefstaafjes werd in een hete-luchtoven geplaatst die daarna op een temperatuur van 150°C werd gebracht en daarna op die temperatuur gehouden. Het proefstaafje vervaardigd uit samenstelling A
- 10 bleek na 30 minuten al te zijn doorgezakt tot op de bodem van het U-profiel en in de breedte gedeeltelijk ingesnoerd. Het oppervlak ervan was gebobbeld.

Het proefstaafje vervaardigd uit samenstelling I bleek pas na 60 minuten in het midden enigszins, ca. 5 mm, doorgezakt. De breedte was nagenoeg gelijk gebleven over de gehele lengte van het staafje. Het oppervlak ervan was nog

15 nagenoeg glad.

De proefstaafjes vervaardigd uit samenstelling II en III vertoonden na 60 minuten nog geen noemenswaardige doorzakking en breedteverandering. Het oppervlak ervan was nog vlak en glad.

CONCLUSIES

1. Polymeersamenstelling, bevattende als hoofdcomponenten
 - 5 - een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding met ten minste een eerste functionele groep;
 - een reactief thermoplastisch polymeer met een tweede functionele groep die kan reageren met de eerste functionele groep; en
 - 10 - een basispolymeer,
met het kenmerk, dat het aandeel van het basispolymeer ten minste 50 gew.% en het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 10 gew.% bedraagt van het totaal van de hoofdcomponenten, dat het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 50 gew.% bedraagt
 - 15 van het totaal van het reactieve thermoplastische polymeer en het polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding en dat de hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding in het geënte polyolefine polymeer is gelegen tussen 0,05 en 1.0 mgeq/g.
- 20 2. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1, waarin het basispolymeer polyetheen is.
3. Polymeersamenstelling volgens conclusie 1 of 2, waarin het basispolymeer een plastomeer is.
4. Polymeersamenstelling volgens een der conclusies 1-3, waarin het reactief
- 25 polymeer een polyamide is.
5. Werkwijze voor het vervaardigen van een polymeersamenstelling ten minste bevattende als hoofdcomponenten
 - een polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde gefunctionaliseerde verbinding met ten minste een eerste functionele
 - 30 groep;
 - een reactief thermoplastisch polymeer met een tweede functionele groep die kan reageren met de eerste functionele groep; en
 - een basispolymeer,
met het kenmerk, dat het basispolymeer en het polyolefine polymeer, dat is
 - 35 geënt met een hoeveelheid van de ethylenisch onverzadigde

- 5 gefunctionaliseerde verbinding gelegen tussen 0,05 en 1,0 mgeq/g, in
gesmolten toestand met elkaar worden gemengd, waarna het verkregen
gesmolten mengsel in de smelt wordt gemengd met het reactieve
thermoplastische polymeer waarbij het aandeel van het basispolymeer ten
minste 50 gew.% en het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer
ten minste 10 gew.% bedraagt van het totaal van de hoofdcomponenten en
het aandeel van het reactieve thermoplastische polymeer ten minste 50
gew.% bedraagt van het totaal van het reactieve thermoplastische polymeer
10 en het polyolefine polymeer geënt met een ethylenisch onverzadigde
gefunctionaliseerde verbinding.